

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Kiyohisa TAKAHASHI et al.

Docket No.

2003JP306

Serial No.
10/565,113Filing Date
January 17, 2006Examiner
To Be AssignedGroup Art Unit
To Be Assigned

Invention: MATERIAL FOR FORMING PATTERN AND METHOD FOR FORMING FINE PATTERN

I hereby certify that this JP 2002-49161 - 8 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

May 9, 2006*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)**(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-49161

(P2002-49161A)

(43)公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/40
H 0 1 L 21/027

識別記号

5 1 1

F I

G 0 3 F 7/40
H 0 1 L 21/30

テマコト(参考)

5 1 1 2 H 0 9 6
5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2000-237099(P2000-237099)

(22)出願日

平成12年8月4日 (2000.8.4)

(71)出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社
東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京
グリーンコート センターオフィス9階

(72)発明者 神田 崇

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン
ト ジャパン 株式会社内

(74)代理人 100108350

弁理士 鎌尾 宏紀 (外1名)

F ターム(参考) 2H096 AA25 BA05 EA03 EA05 HA30
LA30
5F046 AA28 LA12

(54)【発明の名称】 被覆層現像用界面活性剤水溶液

(57)【要約】

【課題】 従来の方法で形成されたレジストパターンに水溶性樹脂被覆層を施し、この被覆層をレジストから供給される酸により架橋した後、被覆層の未架橋部を現像液により溶解除去することによりレジストパターンを太らせ、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化する際に、パターンのブリッジングやスカムなどによるパターン欠陥の発生を抑制し、縮小寸法制御性の高い微細化パターンを得る。

【構成】 水溶性樹脂被覆層の現像液として、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含有する水溶液を用いる。この水溶液には水に溶解する溶剤が含まれていてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤および水あるいは水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤がN-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項2】 前記界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が10～14であることを特徴とする請求項1記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項3】 請求項1または2に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤がN-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネートおよびN-ラウロイル-N-メチルタウリネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項4】 請求項1に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項5】 請求項1または2記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は6～22であり、アルキロール基の炭素数は1～3であり、脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は10以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が0.01～10.0重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項7】 上記請求項1～6のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数1～8の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が2または3の飽和多価アルコール、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が80：20～99：1であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【請求項9】 レジストパターンに被覆層をほどこし、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像液により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、該現像液として、請求項1～8のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な被覆層現像用界面活性剤水溶液に関し、さらに詳細には、半導体素子の製造などにおいて、レジストパターンを形成した後、被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレントパターンやホールパターンを実効的に微細化するレジストパターンの形成方法において用いられる、被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIなどの半導体素子の製造や、LCDパネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成することが行われている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマーレーザー、X線、電子線等の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的に照射、露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィー法が利用されている。このフォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。近年、半導体デバイスなどの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべくg線、i線、エキシマーレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィー技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。このため、このような高価な装置を用いることなく、また従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成装置を用いることによりレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研究され、例えば特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平10-73927号公報、特開平11-204399号公報などにより報告されている。これら公報に記載された方法は、従来の感光性樹脂組成物を用い、従来法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に被覆層を施し、レジストの加熱お

より／または露光により、レジスト中に生成された酸あるいはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法である。

【0003】上記の如き微細パターン形成方法においては、被覆層形成用組成物として、酸により架橋可能な水溶性の感光性樹脂組成物あるいは非感光性の水溶性樹脂組成物などが用いられ、また未架橋の被覆層を現像、除去するため水あるいは水と有機溶剤との混合溶液などが用いられる。しかし、現像液として水や水と有機溶剤との混合溶液を用いる場合、被覆層が過度に不溶化されると、現像後のレジストパターンにブリッジングが形成されたり、現像時スカム等の現像残渣物を生じたり、被覆層用水溶性樹脂組成物中の疎水基を含有する成分が現像時に未溶解物としてウェハ表面に再付着し、パターン欠陥を生じるなどの問題がある(図1および図2)。また、このようなブリッジングやスカムが発生する場合、多量の水や水と有機溶剤からなる現像液を吐出する、またはバドル現像回数を増やすような既存の手法を応用することで回避可能なケースがあるものの、微細化後のパターン寸法の再現性や均一性の面で制御が困難であり、歩留まりの向上、操作の簡便化、プロセス安定化のために改善が望まれてきた。

【0004】また、被覆層を形成する材料として、酸により架橋して不溶化層を形成する水溶性樹脂組成物が使用される場合、下地のレジストパターン中に異なったパターン寸法を有するパターンが混在するとか、パターンの疎密があるとか、あるいはパターンの配列などによっては、下地のレジストパターン中に発生する酸の濃度が場所により異なり、これにより被覆層中の架橋密度に相違が生じて、得られるパターンの寸法制御性が低下してしまう。更に、現像液として、水と有機溶剤の混合溶液など被覆層に対し高い溶解性を有する溶液を使用した場合、上記のパターン配座が異なると単純にその溶解速度に相違が生じてしまい、結果的に得られるパターンの寸法制御性が低下してしまう。実質的にこのような問題を回避しようとすると、下地レジストのパターン寸法やパターン配置といった露光パターンの設計に若干の変更を施す必要が生じ、半導体素子製造のコストや簡便さの面から改善が望まれている。

【0005】上記微細化レジストパターン形成方法を具体的に示すと、例えば、特開平10-73927号公報には水溶性樹脂組成物からなる被覆層を現像するため、水あるいはTMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)水溶液を用いることが、また特開平11-2043

9号公報には、水溶性樹脂組成物からなる被覆層を、水と有機溶剤からなる溶解性の高い溶液で現像した後、溶解性の低い溶液、例えば水でリーンスする方法が記載されている。また、後者には溶解性の高い溶液に、界面活性剤を含有させることも記載されているが、界面活性剤としてどのようなものを用いるか具体的に記載がないし、界面活性剤を用いた効果についても記載がない。これら従来方法によっては、現像欠陥、パターン欠陥の問題が生ずる場合があるし、得られる微細化レジストパターンの寸法制御性は十分でなく、下地レジストパターンや縮小後のレジストパターンへの影響なく、また、下地レジストパターンの寸法や配置等に依存せずに被覆層を形成し、得られるレジストパターンの寸法制御性を大きく改善することができないのが現状である。

【0006】なお、特開平11-204399号公報には、界面活性剤を現像液中に含有させることが記載されているが、現像液に界面活性剤を含有させた場合、現像時に現像液をウェハ上に吐出させた際に気泡が発生するとか、発生した気泡が現像剤中から抜けきれないという問題があり、これにより不均一な現像処理が行われ、寸法制御性の低いパターンが形成されてしまうことがある。このため、現像剤に用いる界面活性剤としては、低発泡性あるいは一旦発泡しても高消泡性のものが望まれる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したごとき問題点を有さない被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法を提供することを目的とするものである。すなわち、本発明の第一の目的は、レジストパターン上に被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレンドチパターンやホールパターンを実効的に限界解像以下に微細化することのできるパターン形成方法において、過度の架橋反応によるブリッジング、スカム等の現像残渣の発生、未溶解物の再付着を抑制し、下地レジストパターンや微細化(縮小)後のレジストパターンに影響を及ぼすことなく、また下地レジストパターン寸法やパターン配置に依存せず、更に現像剤の発泡等に起因する現像ムラの発生がなく、パターン寸法制御性を大きく改善することのできる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、従来の方法で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより微細化を行うパターン形成方法において、特定の構造を有する界面活性剤を含む水溶液を現像剤として用いた場合、ブリッジングやスカムといった現像欠陥やパターン欠陥の発生を抑制することがで

き、かつパターン微細化の際の寸法制御性が優れていることを見出し、本発明を成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、以下の構成からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびパターン形成方法である。

(1) 界面活性剤および水または水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤がN-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネット、N-アシルタウリネット、N-アシル-N-メチルタウリネット、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(2) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が10～14であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0010】(3) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤が、N-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネット、N-ラウロイルタウリネットおよびN-ラウロイル-N-メチルタウリネットから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(4) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネット、N-アシルタウリネットおよびN-アシル-N-メチルタウリネットの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0011】(5) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は6～22であり、アルキロール基の炭素数は1～3であり、脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は10以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が0.01～10.0重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0012】(7) 上記(1)～(6)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数1～8の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が2または3の飽和多価アルコール、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が80：20～99：1であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

【0013】(9) レジストパターンに被覆層を施し、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像剤により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、現像剤として上記(1)～(8)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【0014】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の界面活性剤水溶液においては、界面活性剤として、N-アシルサルコシネートまたはN-アシル-N-メチルアラニネットまたはN-アシルタウリネットまたはN-アシル-N-メチルタウリネットまたは脂肪酸アルキロールアミドまたは脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物が用いられる。これら界面活性剤において、界面活性剤中のアシル基としては、炭素原子数が10～14のアシル基が好ましい。

【0015】本発明の界面活性剤水溶液に好ましく用いることができる界面活性剤を例示すると、N-アシルサルコシネートとしては、例えばヤシ油脂肪酸サルコシネート、ラウロイルサルコシネート、ミリストイルサルコシネート、オレオイルサルコシネートなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルアラニネットとしては、例えばヤシ油脂肪酸メチルアラニネット、ラウロイルメチルアラニネット、ミリストイルメチルアラニネット、オレオイルメチルアラニネットなどが挙げられ、N-アシルタウリネットとしては、例えばN-ラウロイルタウリネット、N-ミリストイルタウリネット、N-オレオイルタウリネットなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルタウリネットとしては、例えばN-ラウロイル-N-メチルタウリネット、N-ミリストイル-N-メチルタウリネット、N-オレオイル-N-メチルタウリネットなどが挙げられ、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物としては、例えばヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸モノエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、パーム核油脂脂肪酸モノエタノールアミド、パーム核油脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノイソプロパノールアミド、ミリスチン酸モノイソプロパノールアミド、ステアリン酸モノイソプロパノールアミド、パルミチン酸モノイソプロパノールアミド、オレイン酸モノイソプロパ

ノールアミド、バーム核油脂肪酸モノイソプロパノールアミドおよびこれらのポリオキシエチレン付加物などが挙げられる。

【0016】これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートについてはアシル基部分がラウロイル基であるものが、脂肪酸アルキロールアミドや脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物については脂肪酸中のアシル基部分がラウロイル基であるものが好ましく、具体的にはN-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニート、N-ラウロイルタウリネート、N-ラウロイル-N-メチルタウリネート、ラウリン酸モノエタノールアミドまたはラウリン酸ジエタノールアミドなどがより好ましいものである。

【0017】また、これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートについては対イオンは塩基イオンであればいざれのものでもよいが、有機アミンまたは有機アミン塩が好ましい。本発明で用いられる界面活性剤の対イオンとして用いられる有機アミンを例示すると、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンのようなアルカノールアミンやモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのようなアルキルアミンが挙げられる。また、有機アミン塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイドなどが挙げられる。

【0018】また、これら界面活性剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は均一な水溶液になればいかなる配合量でも構わないが、より効果的であるのは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し0.01～10.0重量パーセントであり、更に好ましくは0.1～5.0重量パーセントである。

【0019】本発明で用いられる界面活性剤は、蒸留、塩析、再結晶、イオン交換処理、限外ろ過による脱塩処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンなどを除去したものが好ましい。ただし、防腐性等を考慮し、パラベン等の防腐剤を添加し使用することは可能である。

【0020】本発明の界面活性剤水溶液の溶剤としては水が望ましいが、界面活性剤の溶解性が低い場合、起泡性が高い場合あるいはパターン上への広がりが悪い場合は水溶性の有機溶剤を混合することも可能である。この有機溶剤としては水溶性であれば制限はないが、より効果的であるのは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素原子数1～8の飽和または不飽和アルコール、エチレングリコール、ジエチ

ングリコール、グリセロールなどの2～3価の飽和多価アルコール、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどのC₁～C₃の飽和又は不飽和アルキルアミン、テトラメチルアンモニウム塩などのアルキルアミン塩およびこれらの2種以上の混合物である。また、これら有機溶剤の混合濃度は水と混和する範囲であれば特に制限はないが、好ましくは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し1.0～20.0重量パーセントであり、更に好ましくは1.0～5.0重量パーセントである。

【0021】本発明の界面活性剤および有機溶剤を溶解させるための水は、水であれば特に制限はなく、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンを除去したものが好ましい。更に、本発明の界面活性剤水溶液は、上記と同様の不純物除去処理を行ったものが好ましく、液中にはクオーターミクロンサイズ以上の固体物が存在しないものが望ましい。

【0022】また、本発明の界面活性剤水溶液を用いての被覆層の現像にあたっては、従来から公知のレジストの現像方法と同様な方法をとることができ、また現像装置も従来レジストの現像の際に用いられている現像装置を用いることができる。一般的には、パドル現像やシャワー現像といった方法でソフトインパクトノズルなどの現像ノズルを用いて現像処理を行い、現像操作後はレジストパターン表面及び内部に残存した界面活性剤を純水にてリーン処理する方法がとられる。ここで、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、トリエチルアミンなどの有機アミン及びテトラメチルアンモニウム塩などの有機アミン塩などを純水に加えてリーンしても良い。更に、これらの現像処理後はパターン中の水分を除去するためにベーク処理を行っても良い。

【0023】また、本発明の界面活性剤水溶液を更に有効に使用するためには、液温やノズルからの吐出圧力及び吐出時間、現像容器中の温度や温度を適当な範囲で管理することが望ましい。

【0024】本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液が有効に働く被覆層用樹脂組成物は、これまでに報告されている被覆層形成用樹脂組成物であれば特に限定されず、クラリアントジャパン社製AZ R 200などが市販品として挙げられ、容易に入手することが出来る。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0026】界面活性剤水溶液の調製。

以下の割合(重量)で各成分を混合し、十分に攪拌、溶解した後、0.1μmのフィルターで済過し、界面活性剤水溶液AおよびBを調整した。

| | |
|-----------------------------|------|
| 界面活性剤水溶液A | |
| N-ラウロイルサルコシントリエタノールアミン | 5.0 |
| 水 | 95.0 |
| 界面活性剤水溶液B | |
| N-ラウロイル-N-メチルアラニントリエタノールアミン | 5.0 |
| 水 | 95.0 |

【0027】比較現像液

上記界面活性剤水溶液AおよびBの比較現像液として、市販品であるクラリアントジャパン社製AZ R2デベロッパー（界面活性剤を含有しない有機溶剤水溶液）（なお、AZは登録商標、以下同じ）を用いた。また、他の比較現像液として、本発明の界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有する水溶液である、クラリアントジャパン社製AZ 600MIFおよびAZ AQUATA Rを用いた。

【0028】ラインアンドスペースおよびコンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX5400Pを東京エレクトロン社製スピンドルコーター（MK-V）にて、HMD S処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、90°C、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.54μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFレーザー（248nm）の露光波長を有する露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、NA=0.63）を用いて、種々のラインアンドスペース幅のそろったパターンを用い露光し、110°C、90秒間ホットプレートにてポストエクスposure（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）で23°Cの条件下で1分間スプレーパドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

【0029】コンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX3200SCを東京エレクトロン社製スピンドルコーター（MK-V）にて、HMD S処理した6インチシリコンウェハーに塗布し、80°C、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.76μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFレーザー（248nm）の露光波長を有する露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、NA=0.63）を用いて、種々のホール径のそろったパターンを用い露光し、110°C、60秒間ホットプレートにてポストエクスposure（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）で23°Cの条件下で1分間スプレーパドル現像して

ポジ型レジストパターンを得た。

【0030】実施例1、2、比較例1

上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、クラリアントジャパン社製AZ R200を東京エレクトロン社製スピンドルコーター（MK-V）で塗布し、85°C、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜を形成した。次いで115°C、70秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B及びAZ R2デベロッパーを用いて23°Cの条件下で1分間パドル現像処理を行い、未架橋層を剥離し、ラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂膜の架橋不溶化層を形成した。さらに、110°C、70秒間ホットプレートにて乾燥のためにベーク処理をおこなった。得られた縮小パターンについて、以下のようにして寸法縮小評価および現像残渣物発生評価を行った。結果を表1に示す。

【0031】寸法縮小評価

日立製作所社製高精度度外観寸法評価装置（S-9200）にて、不溶化層形成前後においてラインアンドスペースパターンのスペース幅及びホールパターンのホール径の測長を行い、次式により縮小率を算出し、この値により寸法の縮小評価を行った。

縮小率（%）= { [（不溶化層形成前の寸法）-（不溶化層形成後の寸法）] /（不溶化層形成前の寸法）} × 100

【0032】現像残渣物発生評価

日立製作所社製高精度度外観寸法評価装置（S-9200）を用い、不溶化層形成前後においてシリコンウェハ全面を使用して100点ずつ観察し、ブリッジングやスカム等の現像残渣物が発生した箇所の数を計数し、この数により現像残渣物の発生評価を行った。なお、図1および図2に、現像残渣を有するコンタクトホールパターンおよびラインアンドスペースパターンの一例を示すが、上記現像残渣物の発生の確認においては、発生程度は問題とせず、極僅かでも現像残渣が発生していることが確認された場合は、一つの残渣発生箇所として数えた。

【0033】

【表1】

| パターン種 | 実施例 比較例 No. | 界面活性剤 水溶液種 | パターン寸法(μm) | | 縮小率 (%) | 現像残渣物の 発生箇数 (点/100点) |
|------------|-------------------|---------------|------------|-------|------------|----------------------------|
| | | | 縮小前 | 縮小後 | | |
| コンタクトホール | 実施例1 | A | 0.219 | 0.137 | 37.4 | 0 |
| | 実施例2 | B | 0.221 | 0.142 | 35.7 | 1 |
| | 比較例1 | R2デベロッパー | 0.219 | 0.151 | 31.1 | 48 |
| ラインアンドスペース | 実施例1 | A | 0.221 | 0.126 | 43.0 | 1 |
| | 実施例2 | B | 0.220 | 0.132 | 40.0 | 0 |
| | 比較例1 | R2デベロッパー | 0.220 | 0.143 | 35.5 | 100 |

【0034】上記表1から、本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液は、パターン欠陥の発生を抑制することができ、かつ縮小寸法制御性が高いことが分かる。

【0035】実施例3、4、比較例2、3、4(発泡性の評価1)

上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、水溶性樹脂を東京エレクトロン社製スピンドル(MK-V)で塗布し、85°C、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4 μmの水溶性樹脂膜を形成した。次いで、115°C、70秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパー、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを23°Cの条件下でパターン上に展開し、この時に生じる気泡を目視にて確認した。結果を、表2の「ウェハ上での発泡性」の欄に示す。

【0036】なお、発泡性の評価1は以下の基準に基づく

| 界面活性剤 水溶液類 | ウェハ上での発泡性 | 振とうによる発泡性 (時間) |
|---------------|-----------|-------------------|
| A | 低(実施例3) | 0.5(実施例5) |
| B | 低(実施例4) | 1.0(実施例6) |
| R2デベロッパー | なし(比較例2) | 0(比較例5) |
| AZ 600MIF | 低(比較例3) | 0.5(比較例6) |
| AZ AQUATAR | 高(比較例4) | 24.0(比較例7) |

【0039】表2から、本発明の界面活性剤水溶液は、従来現像剤として用いられている界面活性剤水溶液と同等あるいはそれ以下の発泡性を示すことが分かる。

【発明の効果】以上詳述したように、従来の方法で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化することのできるパターン形成方法において、現像剤として本発明の界面活性剤水溶液を用いることにより、現像残渣やパターン欠陥の発生を抑制でき、またパターン微細化の際の寸法制御性

いて行われた。すなわち、ウェハ全面に微細な気泡が発生している場合を「高」とし、ウェハ端部に微細な気泡が一部発生している場合(ウェハ全面に対して10%未満の面積を占める場合)を「中」とし、微細な気泡が極僅かに発生している場合を「低」とした。

【0037】実施例5、6、比較例5、6、7(発泡性の評価2)

界面活性剤水溶液の発泡性の評価を、上記発泡性の評価1とは異なる次の方法で行った。すなわち、50mlの透明なガラス容器に約12gの上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパー、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを分取し、タッチミキサーにて30秒間強攪拌した後、気泡が完全に消失する時間を目視で確認した。結果を、表2の「振とうによる発泡性」の欄に示す。

【0038】

【表2】

に優れた被覆層を形成することができる。さらに、近年の高集積度の半導体素子製造において、大型の設備の投資をすることなく、微細加工を歩留まりよく達成することができる。

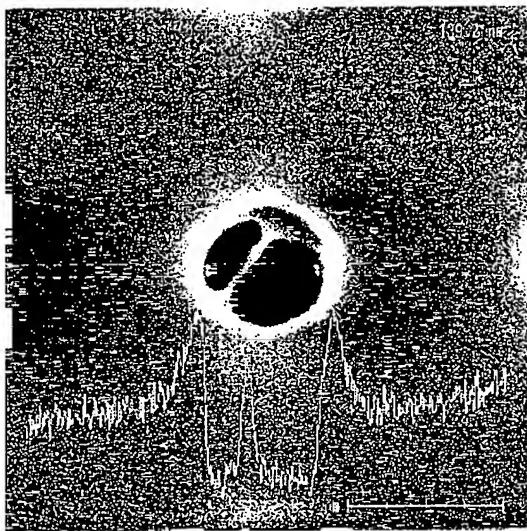
【図面の簡単な説明】

【図1】現像残渣が存在するコンタクトホールパターンの顕微鏡写真。

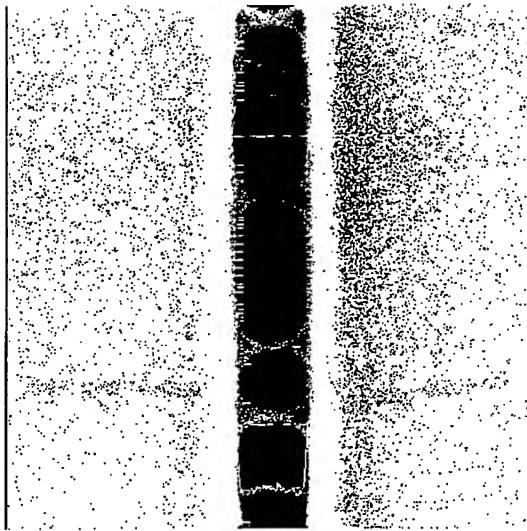
【図2】現像残渣が存在するラインアンドスペースパターンの顕微鏡写真。

(8) 開2002-49161 (P2002-49161A)

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY